

МАГНИТНО-ПОЛЕВОЙ РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

М. Н. Баршутина¹, С. Н. Баршутин²

*Институт трансляционной биомедицины, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (1), г. Санкт-Петербург, Россия;
кафедра «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ» (2), г. Тамбов, Россия; asp@yandex.ru*

Ключевые слова: квантовые энергетические уровни; концентрация наночастиц; магнитно-полевой феномен; тонкопленочные гетероструктуры; явление резонансного туннелирования.

Аннотация: Рассмотрен магнитно-полевой туннельно-резонансный метод, с помощью которого определяются вид и концентрация наночастиц различной природы размером 2...10 нм в тонких пленках полимеров. Данный метод позволяет измерять концентрации наночастиц в композиционных материалах в диапазоне 0,01 – 30 % и может найти широкое применение в электронике, электрической инженерии, природоохранной и химической промышленности для мониторинга процесса производства и качества готовой продукции. Основным достоинством метода является его высокая точность, низкая стоимость реализации и высокая чувствительность к низким концентрациям.

В настоящее время полимерные нанокомпозиты благодаря их уникальным свойствам привлекают внимание многих ученых и специалистов. Разнообразные композиты получают посредством дисперсии наночастиц в полимерных матрицах, при этом добавление даже небольшого количества наночастиц может резко изменить механические, электрические и магнитные свойства исходных материалов. В связи с этим идентификация наночастиц и определение их концентрации играет важную роль в процессе получения полимерных композитов с заранее заданными свойствами.

Традиционно для этих целей используются различные виды электронной микроскопии, обладающие высокой степенью точности, но отличающиеся большой трудоемкостью и высокой стоимостью используемого оборудования. В качестве альтернативы традиционным методам предложен магнитно-полевой туннельно-резонансный метод (МПТР), который позволяет идентифицировать наночастицы и с достаточно высокой точностью измерять их концентрацию в полимерных композитах.

Магнитно-полевой туннельно-резонансный метод является модификацией предложенного ранее низкотемпературного туннельно-резонансного метода [1] и позволяет повысить точность последнего путем приложения высокоиндуктивного магнитного поля, способствующего усилению амплитуды измерительного сигнала в 1,5 раза.

В основе низкотемпературного туннельно-резонансного метода, взятого за прототип, лежит феномен резонансного туннелирования, который представляет собой перенос заряда через тонкую пленку изоляционного материала, содержаще-

го наночастицы, при равенстве приложенного к системе напряжения дискретным уровням энергии наночастиц. В моменты резонанса на вольтамперной характеристике гетероструктуры, содержащей диэлектрический слой с наночастицами и помещенной в низкотемпературную среду (77...180 К), наблюдаются токовые пики с амплитудой I_R , пропорциональной концентрации наночастиц C_X , которая определяется по формуле [1]

$$C_X = C_0 \frac{I_{RX}}{I_{R0}}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация наночастиц в калибровочном образце; I_{RX} , I_{R0} – резонансные токи в исследуемом и калибровочном образцах соответственно.

Используя уравнение (1), концентрация C_X рассчитывается для каждого резонансного пика, а затем вычисляется средняя концентрация C_A наночастиц по формуле

$$C_A = \frac{\sum_{i=1}^n C_X(i)}{n}. \quad (2)$$

где n – число резонансных пиков тока; $C_X(i)$ – концентрация наночастиц, рассчитанная для i -го пика; i – номер пика, $i=1, \dots, n$.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что погрешность измерения концентрации наночастиц низкотемпературным туннельно-резонансным методом не превышает 5 % [1, 2].

В целях дальнейшего повышения точности измерений концентрации наночастиц проведены дополнительные исследования, в ходе которых установлено, что при помещении измерительной ячейки, содержащей полимерный композит с наночастицами, в высокоиндуктивное магнитное поле высота резонансных пиков повышается в 1,5 раза [3]. Данное явление положено в основу нового МПТР-метода, который позволяет повысить чувствительность и точность предложенного ранее низкотемпературного туннельно-резонансного. Для реализации МПТР-метода разработана измерительная система, представленная на рис. 1.

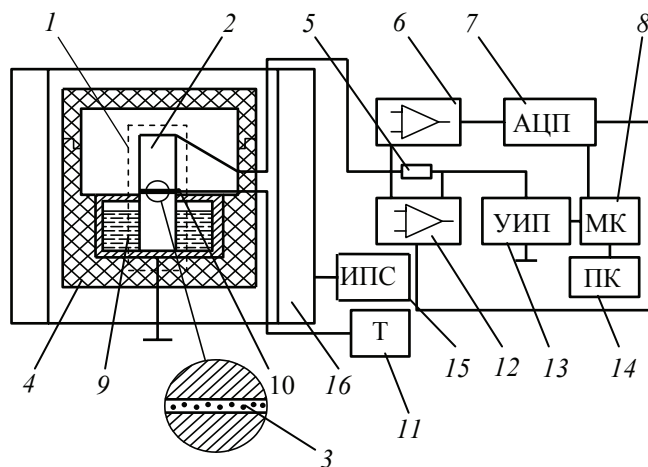


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – измерительная (калибровочная) ячейка; 2 – измерительные электроды; 3 – слой исследуемого материала; 4 – криокамера; 5 – резистор; 6, 12 – усилительные блоки; 7 – аналого-цифровой преобразователь; 8 – микроконтроллер; 9 – жидкий азот; 10 – терпара; 11 – регистратор температуры; 13 – управляемый источник питания; 14 – персональный компьютер; 15 – источник питания соленоида; 16 – высокопроводящий соленоид

Алгоритм измерения концентрации наночастиц методом МПТР включает в себя несколько этапов. На *первом* этапе создается измерительная ячейка 1 с образцом исследуемого материала. Процесс подготовки включает: отбор пробы исследуемого материала; растворение его в соответствующем растворителе (метанол, ацетон, пентан, гексан и т.п.); осаждение раствора на поверхность первого измерительного электрода 2 в виде тонкой пленки нанометрового масштаба (50...100 нм).

Далее полученная измерительная ячейка помещается в криокамеру 4, размещенную в соленоиде 16. В нижнюю часть криокамеры также помещается жидкий азот 9, который позволяет поддерживать температуру внутри измерительной ячейки на уровне ~ 77 К. При этом для контроля температуры используются термомпара 10 и регистратор температуры 11.

Затем измерительные электроды 2 включаются в измерительную схему, питание которой осуществляется управляемым источником 13. Блоки усиления 6 и 12 позволяют повысить входное сопротивление измерительной цепи до $10^{12} \dots 10^{13}$ Ом, при этом усилительный блок 12 нормирует падение напряжения на сопротивлении 5, которое используется для расчета значения тока в цепи. Блок 6 нормирует разность потенциалов между измерительными электродами 2; АЦП 7 преобразует аналоговый сигнал в цифровой код. Далее через микроконтроллер 8 значения потенциала между измерительными электродами 2 и значения падения напряжения на резисторе 6 передаются по USB-шине в персональный компьютер 14, где формируется база данных полученных значений и строится график вольтамперной характеристики.

Затем идентификация наночастиц в измерительной ячейке осуществляется путем сравнения туннельно-резонансного напряжения, найденного по вольтамперной характеристике, с квантовыми энергетическими уровнями известных наночастиц, которые рассчитываются с использованием специализированного программного обеспечения, например, MoDyp[©], DockSearch, SPARTAN, HyperChem и т.п.

На *следующем* этапе изготавливается калибровочная ячейка, содержащая образец с известной концентрацией идентифицированных наночастиц. Технология изготовления калибровочной ячейки аналогична технологии изготовления измерительной ячейки, а толщина эталонного образца в калибровочной ячейке должна соответствовать толщине исследуемого образца в измерительной ячейке. Калибровочная ячейка также включается в измерительную систему (см. рис. 1). Затем снимается вольтамперная характеристика калибровочной ячейки.

На *последнем* этапе исследований на основании известной концентрации наночастиц C_0 в калибровочном образце, измеренных значений резонансных токов I_{R0} в калибровочной ячейке и резонансных токов I_{RX} в измерительной ячейке с помощью уравнений (1) и (2) определяется средняя концентрация наночастиц C_A в исследуемом образце.

Для экспериментальной оценки эффективности предложенного метода и устройства проведен ряд экспериментов, в ходе которых использовались образцы поливинилхлоридных композитов с объемной концентрацией наночастиц оксида марганца (II) (диаметром ~ 10 нм): 2, 4, 6, 8 %. При этом эталонные значения концентрации наночастиц определялись методом электронной микроскопии. В качестве калибровочного выбран образец с концентрацией частиц 1 %. Квантовые энергетические уровни наночастиц оксида марганца (II) диаметром ~ 10 нм рассчитаны с помощью специализированной программы HyperChem. В результате получены значения трех энергетических уровней: $E_1 = 1364$ эВ, $E_2 = 3046$ эВ, $E_3 = 3364$ эВ.

Для проведения эксперимента помимо калибровочной ячейки изготовлены четыре измерительные, содержащие исследуемый материал с различными концентрациями наночастиц. Полученные структуры последовательно включены в измерительную систему (см. рис. 1). Для каждой ячейки сняты вольтамперные характеристики (рис. 2), по которым определены значения резонансных токов и напряжений.

Как свидетельствуют полученные данные, значения туннельно-резонансного напряжения (U_1, U_2, U_3) согласуются с рассчитанными значениями квантованных энергетических уровней (E_1, E_2, E_3) наночастиц оксида марганца (II), что подтверждает эффективность разработанного метода для идентификации наночастиц в полимерных материалах.

Далее на основании измеренных значений резонансных токов в калибровочной ячейке и ячейках с исследуемым материалом по формулам (1) и (2) определены концентрации наночастиц оксида марганца (II) в исследуемых образцах. Полученные результаты, а также оценка их погрешностей приведены в табл. 1.

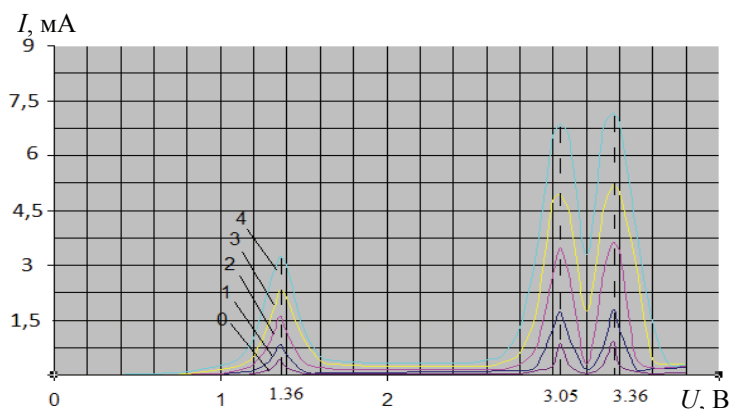


Рис. 2. Экспериментальные вольтамперные характеристики калибровочной (0) и измерительных ячеек (1 – 4)

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований

j	$I_{RX}(i)$			$I_{R0}(i)$			$C_0, \%$	$C_X(i)$			C_A	C_{A0}	δ
	1	2	3	1	2	3		1	2	3			
1	0,810	1,710	1,785	0,410	0,862	0,908	1	1,990	2,010	2,050	2,020	2,080	3,00
2	1,605	3,465	3,630					4,000	4,050	4,02	4,023	4,120	2,35
3	2,320	4,935	5,205					5,750	5,840	5,777	5,789	5,960	2,87
4	3,225	6,855	7,155					7,876	7,948	7,884	7,902	8,140	2,92

Примечание: $I_{RX}(i)$ – i -й пик резонансного тока в j -м испытуемом образце; $I_{R0}(i)$ – i -й пик калибровочного образца; C_{A0} – концентрация наночастиц, измеренная методом электронной микроскопии; δ – относительная погрешность измерений.

На основании проведенных исследований установлено, что максимальная погрешность измерений МПТР-методом не превышает 3 %, что в 1,5 раза меньше максимальной погрешности измерений низкотемпературным туннельно-резонансным. К преимуществам МПТР-метода можно также отнести невысокую стоимость реализации, высокую чувствительность к низкой концентрации наночастиц (вплоть до сотых долей процента), возможность измерения концентрации наночастиц различной природы (металлы, углеродные наночастицы, оксиды металлов и т.д.), размеры которых находятся в диапазоне 2...10 нм.

Список литературы

1. Ушаков, А. В. Идентификация наночастиц и измерение их концентрации в тонких пленках наноструктурированных полимеров / А. В. Ушаков, М. Н. Баршутина, С. Н. Баршутин // Измерительная техника. – 2014. – № 9. – С. 16 – 20.
2. Баршутина, М. Н. Исследование электрических свойств полимерных диэлектрических матриц с наноструктурными объектами / М. Н. Баршутина, С. Н. Баршутин, А. В. Ушаков // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2014. – № 3(52). – С. 16 – 19.
3. Yoo, Hyungmo. Effect of Structural Parameters on Resonant Tunneling Diode Performance, Ph.D. thesis, Oregon State University, Corvallis. – 1991.
4. Чернышова, Т. И. Информационно-аналитическая система оценки и прогнозирования метрологической надежности электронных измерительных средств / Т. И. Чернышова, М. А. Каменская // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2014. – Спецвыпуск 52. – С. 112 – 115.

A Magnetic Field Resonant Tunneling Method for Measuring the Concentration of the Nanoparticles in the Polymer Composites

M. N. Barshutina¹, S. N. Barshutin²

*Institute of Translational Biomedicine, St. Petersburg State University (1),
St. Petersburg, Russia;*

*Department of Enterprise Energy Supply and Heat Engineering (2),
TSTU, Tambov, Russia; aspirs@yandex.ru*

Keywords: nanoparticle concentration; magnetic-field phenomenon; quantum energy levels; low-temperature phenomenon; thin-film heterostructures.

Abstract: This work presents the magnetic-field resonant tunneling method that allows detecting the nature and concentration of nanoparticles (2...10 μm) contained in thin films of polymer materials. This method allows measuring the concentrations from 0.01 to 30% and can be used in a wide range of applications in electronics, electrical engineering, environmental and chemical industries for process monitoring and quality control of products. The main advantages of the present method are its high accuracy, the low cost and high sensitivity to the low concentrations of nanoparticles.

References

1. Ushakov A.V., Barshutina M.N., Barshutin S.N. [Identification of nanoparticles and measurement of their concentration in thin films of nanostructured polymers], *Izmeritel'naya tekhnika* [Measuring technique], 2014, no. 9, pp. 16-20 (In Russ.)

2. Barshutina M.N., Barshutin S.N., Ushakov A.V. [Investigation of electrical properties of polymer dielectric matrices with nanostructured objects], *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2014, no. 3(52), pp. 16-19 (In Russ., abstract in Eng.)

3. Yoo, Hyungmo, Effect of Structural Parameters on Resonant Tunneling Diode Performance, Ph.D. thesis, Oregon State University, Corvallis, 1991.

4. Chernyshova T.I., Kamenskaya M.A. [Informational-analytical system of estimation and forecasting of metrological reliability of electronic measuring means], *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2014, no. 52, pp. 112-115. (In Russ., abstract in Eng.)

Magnetfeld-Resonanz-Tunnel-Methode zur Messung der Konzentration von Nanopartikeln in Polymer-Verbundwerkstoffen

Zusammenfassung: Die vorliegende Arbeit ist der Magnetfeld-Resonanz-Tunnel-Methode gewidmet, die es ermöglicht, die Art und Konzentration von Nanopartikeln unterschiedlicher Natur in der Größe von 2 bis 10 nm in Dünnschichten von Polymeren zu bestimmen. Diese Methode ermöglicht es, die Konzentrationen von Nanopartikeln im Bereich von 0,01 bis 30% zu messen und kann weit in der Elektronik-, Elektro-, Umwelt- und Chemieindustrie verwendet werden, um den Produktionsprozess und die Qualität der fertigen Produkte zu überwachen. Der Hauptvorteil der Methode ist ihre hohe Genauigkeit, geringe Implementierungskosten und hohe Empfindlichkeit gegenüber niedrigen Konzentrationen.

Méthode magnétique de chantier par résonance à tunnel de la mesure de la concentration des nanoparticules dans les polymères composites

Résumé: L'ouvrage présenté est consacré à la méthode magnétique de chantier par résonance à tunnel qui permet de déterminer la nature et la concentration des nanoparticules de la nature diverse de la taille de 2 à 10 nm dans les minces films des polymères. Cette méthode permet de mesurer la concentration des nanoparticules dans la gamme de 0,01 à 30 % et peut être largement utilisée dans l'électronique, l'ingénierie électrique, l'industrie de la protection de l'environnement et l'industrie chimique pour la surveillance du processus de la production et la qualité des produits finis. Le principal avantage de la méthode est sa haute précision, le faible coût de mise en œuvre et la haute sensibilité aux faibles concentrations.

Авторы: *Баршутина Мария Николаевна* – кандидат технических наук, доцент, научный сотрудник Института трансляционной медицины, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, Россия; *Баршутин Сергей Николаевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Фролов Сергей Владимирович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Биомедицинская техника», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.